

**PAT-NO:** JP405299105A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 05299105 A  
**TITLE:** FUEL BATTERY

**PUBN-DATE:** November 12, 1993

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
MAKIHARA, HIROSHI	
KOBAYASHI, KAZUTO	
KURODA, KENNOSUKE	
UCHIDA, TOSHIYUKI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI HEAVY IND LTD	N/A

**APPL-NO:** JP04104325  
**APPL-DATE:** April 23, 1992

**INT-CL (IPC):** H01M008/02 , H01M008/10

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To provide a fuel battery to which a reformed gas can be directly supplied.

**CONSTITUTION:** In a fuel battery in which a gas 18 containing hydrogen is used as a fuel, a palladium series metal film 14 is provided as a hydrogen separation film of selectively transmitting hydrogen into the hydrogen pole side of a proton conduction type electrolyte layer 11. Hydrogen is preferentially transmitted from the gas touching the hydrogen pole through the palladium series metal film and transferred to the foregoing electrolyte layer to generate an electric power, so that a reformed gas can be supplied as a fuel direction to the battery without the gas containing hydrogen obtained by particularly reforming the fuel being refined with high purity in advance.

**COPYRIGHT:** (C)1993JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-299105

(43)公開日 平成5年(1993)11月12日

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>

H 0 1 M 8/02

8/10

識別記号

E 9062-4K

9062-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-104325

(22)出願日 平成4年(1992)4月23日

(71)出願人 000006208

三菱重工株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 牧原 洋

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工株式会社広島研究所内

(72)発明者 小林 一登

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工株式会社広島研究所内

(72)発明者 黒田 健之助

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工株式会社内

(74)代理人 弁理士 光石 俊郎 (外1名)

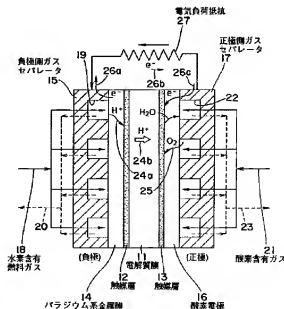
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池

(57)【要約】

【目的】 改質ガスを直接当該燃料電池に供給できる燃料電池を提供することを目的とする。

【構成】 水素含有ガス18を燃料として作動する燃料電池において、プロトン伝導型の電解質層11の水素極側に水素を選択的に透過させる水素分離膜としてパラジウム系金属膜14を配設してなり、当該パラジウム系金属膜14を介して水素極に接するガス中から水素を優先的に透過させ、前記電解質層11に伝達して発電を行うもので、特に当該燃料を改質して得られる水素含有ガスをあらかじめ高純度に精製することなく直接改質ガスを燃料として当該電池の水素極に供給できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素を含有するガスを燃料として作動する燃料電池において、フロント伝導型の電解質層の水素極側に水素を選択的に透過させる水素分離膜を配設しており、当該水素分離膜を介して水素極に接するガス中から水素を優先的に透過させ、前記電解質層に伝達して発電を行うことを特徴とする燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

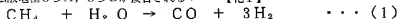
## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、メタン等の炭化水素又は、メタノール等のアルコールを燃料とする燃料電池に関し、特に当該燃料を改質して得られる水素含有ガスをあらかじめ高純度に精製することなく直接に改質ガスを燃料として当該電池の水素極に供給し得るように工夫したものである。

## 【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、資源の枯渇問題を有する化石燃料を使う必要がない上、騒音をほとんど発生せず、エネルギーの回収効率も他のエネルギー機関と較べて非常に高くできる等の優れた特徴を持っているため、例えばビルディング単位や工場単位の比較的小型の発電プラントとして利用されている。近年、この燃料電池を車載用の内燃機関に代えて作動するモータの電源として利用し、このモータにより車輪等を駆動することが考えられている。この場合に重要なことは、反応によって生成する物質をできるだけ再利用することは当然のこととして、車載用であることから明らかにように、余り大きな出力は必要でないものの、全ての付帯設備と共に可能な限り小型であることが望ましく、このような点からイオン交換膜を使用する燃料電池、特に固体高分子電解質膜燃料電池が注目されている。

【0003】 ここで、一例として固体高分子電解質膜燃料電池本体の基本構造を図4を参照しながら説明する。図4に示すように、電池本体01は固体高分子電解質膜02の両側にガス拡散電極03A、03Bが接合される\*



【0007】 上記メタン等の炭化水素の改質反応は、熱力学的平衡の観点から、温度が高く、圧力が低くかつ水素気比が多いほど、 $\text{H}_2 + \text{CO}$ の濃度が高くなる方に反応が進行する。

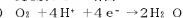
【0008】 その結果、改質器の出口ガスは、 $\text{H}_2$ のほか $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ のガスが含まれるが、一般に触媒型や固体高分子電解質膜型の燃料電池では、 $\text{CO}$ が触媒毒となるため、改質器からの改質ガスは直接燃料電池用の燃料ガスとしては使用できない。

【0009】 そこで、改質ガスを $\text{CO}$ の変成器に送入し

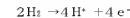
\* ことにより構成されている。そしてこの接合体は、固体高分子電解質膜02の両側にガス拡散電極03A、03Bを合せた後、ホットプレス等することにより製造される。また、ガス拡散電極03A、03Bはそれぞれ反応膜04A、04B及びガス拡散層05A、05Bが接合されたものであり、電解質膜02とは反応膜04A、04Bの表面が接触している。したがって、電池反応は主に電解質膜02と反応膜04A、04Bとの間の接触面で行われる。また、上記ガス拡散電極03Aの表面には、酸素供給溝06aを有するガスセパレータがあり、また他方のガス拡散電極03Bの表面には水素供給溝07aを有するガスセパレータ07がそれぞれ接合されており、酸素極と水素極を構成している。

【0004】 そして、酸素供給溝06a及び水素供給溝07aは酸素及び水素をそれぞれ供給すると、酸素は、各々のガス拡散層05A、05Bを介して反応膜04A、04B側に供給され、各反応膜04A、04Bと電解質膜02との界面で次のような反応が起こる。

反応膜04Aの界面：



反応膜04Bの界面：



ここで、 $4\text{H}^+$ は電解質膜02を通過して水素極から酸素極へ流れるが、 $4\text{e}^-$ は負荷08を通過して水素極から酸素極へ流れることになり、電気エネルギーが得られる。

【0005】 ところで、炭化水素又はアルコールを原料として用いた場合、燃料電池を稼働して電力を得る従来の方法としては、図3に示すようなものがある。同図において、原料ガスをまず脱硫したのち、所定の割合でスチームを混合して改質器に送入すると改質触媒の存在下に次のような水素気改質反応が進行する。すなわち、メタンの例で示すと、下記「化1」に示す反応式(1)～(3)の反応が進行する。

## 【0006】

## 【化1】

※ 触媒存在下に前述の反応(3)により $\text{CO}$ を $\text{H}_2$ に転換し、 $\text{CO}$ 濃度を0.5～1%程度に軽減することが行われる。さらに $\text{CO}$ 濃度を低下させる必要がある場合には、 $\text{CO}$ 変成後のガスをさらにガス精製装置にかけ、例えば $\text{CO}$ を10ppm以下になるまで純度を上げることが行われる。この時のガス精製法としては、深冷分離法、吸着分離法、パラジウム触媒によるデオキシ法、湿式吸収精製法、パラジウム系合金膜による拡散法などの手段がある。

【0010】 このようにして得られる高純度の水素を

有する(特に、CO濃度を低減した)ガスを燃料電池の水素極に供給し、他方、酸素極には空気もしくは酸素ガスを供給することで、水素の燃焼熱を直流電力に変換させている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】前述したような従来技術では、燃料電池の特に電極部触媒反応層を被毒させないように特にCOの濃度低減に複雑な処理工程(図3参照)を余儀なくされている。

【0012】すなわち、水蒸気改質反応以降においては以下のような欠点がある。

- 1) CO変成器を必要とする。
- 2) 場合によっては、さらに高度精製装置を必要とする。
- 3) その結果、装置費、運転費とも高価となり経済性を悪くしている。

【0013】本発明は上記問題に鑑み、改質ガスを直接当該燃料電池に供給できる燃料電池を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成する本発明に係る燃料電池の構成は、水素を含有するガスを燃料として作動する燃料電池において、プロトン伝導型の電解質層の水素極面に水素を選択的に透過させる水素分離膜を配設してなり、当該水素分離膜を介して水素極に接するガス中から水素を優先的に透過させ、前記電解質層に伝達して発電を行うことを特徴とする。

【0015】以下、本発明に係る燃料電池の内容を詳細に説明する。

【0016】図1には本発明に係る燃料電池の概略を示す構成図である。同図に示すように、電解質膜11の一方の側面に水素解離用の触媒層12を設けると共に他方の側面に水素酸化用の触媒層13を設けている。また、一方の水素解離用の触媒層12の側面には水素電極を兼ねる水素分離膜としてのパラジウム系金膜14並びに負極側ガスをセパレータ15を順次重ね合わせている。他方の水素酸化用の触媒層13の側面にも多孔質性の酸素電極16並びに正極側ガスをセパレータ17を順次重ね合わせている。

【0017】そして、改質ガスとしての水素含有燃料ガス18は上記負極側ガスをセパレータ15に形成された燃料ガス流路19に供給され、一部水素が消費された後、ストリーム20として系外に排出される。他方、空気などの酸素含有ガス21は、反対側の正極側ガスをセパレータ17に形成された酸素含有ガス流路22に供給され、一部酸素が消費された後、ストリーム23として系外に排出される。

【0018】ここで上記水素電極を兼ねる水素分離膜としてのパラジウム系金膜14は、水素含有燃料ガス1\*

水素解離用の触媒層12において、

\* 8中の水素のみを選択的に透過させる能力を有するものであり、上記水素含有燃料ガス18の水素を当該パラジウム系金膜14中を透過してプロトン伝導型の電解質膜11に導くようにしている。

【0019】この水素を選択的に透過させるパラジウム系金膜14としては、例えばPd単膜、Pd-Ag合金膜、Pd-Y合金膜、Pd-Ag-Au-Ru合金膜などを挙げることができる。

【0020】これらのパラジウム系金膜における水素の透過については、Grahamの発見以降多くの研究がなされており、その透過機構の設定は、次のとおりである。

- (1) 処理ガス側の膜の表面に水素分子が吸着する。
  - (2) 吸着水素分子が吸着したまま水素原子に解離する。
  - (3) 吸着原子が電離しプロトンと電子に分離し、電子を金属格子に授与する。
  - (4) プロトンの状態で膜の処理ガス側から反対側(精製水素側)に拡散する。
  - (5) 反対側でプロトンが金属格子から電子を受容し吸着状の原子が生成する。
  - (6) 吸着水素原子2個の結合により、吸着水素分子を生成する。
  - (7) 膜面から水素分子の脱着する。
- 上述のステップにより、解離吸着してプロトン状態になりうる水素のみが、膜中を拡散透過できることとなる。
- 【0021】次に、上記パラジウム系金膜14を水素極とした燃料電池の燃料として供給される水素と酸との挙動と発生する電力との関係について、以下に説明する。

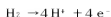
【0022】まず、水素は負極側の燃料ガス流路19側から前記パラジウム系金膜14に浸入し、当膜の選択的水素透過機能により、プロトンH<sup>+</sup> 24a状態で当該パラジウム系金膜14の他端に移動したのち、水素分子の状態で水素解離用の触媒層12に拡散する。次に当該触媒層12の触媒作用で水素分子は解離してプロトンH<sup>+</sup>と電子e<sup>-</sup>とを生成する。さらに、当該プロトンH<sup>+</sup>は、電解質膜11を拡散するプロトンH<sup>+</sup>の流れ24bとなって、水素酸化用の触媒層13に到達し、正極側の酸素含有ガス流路22側から多孔性の酸素電極15の中を拡散してくるO<sub>2</sub>の流れ25ならびに、外部電気回路を通じて流入する。電子e<sup>-</sup>の流れ26cと合流して反応し、H<sub>2</sub>Oを生成する。当該H<sub>2</sub>Oは酸素電極15の中を、O<sub>2</sub>の流れ25とは逆向きに拡散して正極側酸素含有ガス流路20に到達し排出される。

【0023】すなわち、電極部での反応をまとめると、下記「化2」に示すようになる。

【0024】

【化2】

5



水素酸化用の触媒層13において、



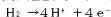
【0025】上記反応(4)で生成する電子 $\text{e}^-$ は、電子 $\text{e}^-$ の流れ26a、26b、26cとなって反対極側に移動し反応(5)に寄与する。このとき、電子 $\text{e}^-$ の流れが電気負荷抵抗27を通過する際、電力として出力されることになる。

【0026】上記説明においては、負極側に設けた水素を選択的に透過させる水素分離膜としてのパラジウム系金属膜14は、図1に示すように電解質膜11の側面に設けた水素分離膜用の触媒層12の側面に設けているが、この水素分離膜用の触媒層12を用いずに構成してなる燃料電池の説明を図2を参照して説明する。

【0027】図2に示す燃料電池の構成は、図1に示す燃料電池と比べると、電解質膜11の側面にパラジウム系金属膜14を直接接合し、水素分離膜用の触媒層13を不用としている点と異なるものであるが、その他の構成は図1に示す燃料電池の構成と同様としている。よって、重複する部材については、重複した番号を付してその説明は省略する。

【0028】次に、上記パラジウム系金属膜14を水素極とし且つ直接電解質膜11と接合してなる燃料電池の\*

水素を選択的に透過するパラジウム系金属膜14の表面(水素極側)において、



水素酸化用の触媒層13において、



【0032】上記反応(6)で生成する電子 $\text{e}^-$ は、電子 $\text{e}^-$ の流れ26a、26b、26cとなって反対極側に移動し反応(7)に寄与する。このとき、電子 $\text{e}^-$ の流れが電気負荷抵抗27を通過する際、電力として出力されることになる。

【0033】上記、パラジウム系金属膜14は、水素を吸着解離・電離させる作用があり、水素は膜中をプロトン $\text{H}^+$ の状態と移動する。従って、パラジウム系金属膜14と電解質膜11とを直接接合することで、プロトン $\text{H}^+$ の流れをパラジウム系金属膜14から電解質膜11に受け渡すことができる。

【0034】

【実施例】以下、本発明による燃料電池が有効であることとを、以下の実施例に基づいて説明する。電圧×電流特※

6

・・・(4)

・・・(5)

\*燃料として供給される水素と酸との挙動と発生する電力との関係について、以下図2を参照して説明する。

【0029】先ず、水素は負極側の燃料ガス流路19側から前記パラジウム系金属膜14に浸入し、当膜の選択的水素透過機能により、プロトン $\text{H}^+$ 24a状態で当該パラジウム系金属膜14の他端に移動したのち、プロトン $\text{H}^+$ 24aの状態のまま当該電解質膜11の中に入し、さらに、当該プロトン $\text{H}^+$ は、電解質膜11を拡散するプロトン $\text{H}^+$ の流れ24bとなって、水素酸化用の触媒層13に到達し、正極側の酸素含有ガス流路22側から多孔性の酸素電極15の中を拡散してくる $\text{O}_2$ の流れ25ならびに、外部電気回路を通じて流入する。電子 $\text{e}^-$ の流れ26cと合流して反応し、 $\text{H}_2\text{O}$ を生成する。当該 $\text{H}_2\text{O}$ は酸素電極15の中を $\text{O}_2$ の流れ25とは逆向きに拡散して正極側酸素含有ガス流路20に到達し排出される。

【0030】すなわち、電極部での反応をまとめると、下記「化3」に示すようになる。

【0031】

【化3】

・・・(6)

・・・(7)

※性(IV特性)が $0.75\text{V} \times 0.2\text{A}/\text{cm}^2$ すなわち電力密度で $0.15\text{W}/\text{cm}^2$ にて電池を動作させるとき、電池を流れる水素のフラックスを求めてみる。電池の電圧効率を64%として、1W当りの水素必要量は約 $0.025\text{mol}/\text{h} \cdot \text{w}$ であるから、電力密度 $0.15\text{W}/\text{cm}^2$ のときの水素フラックス $\phi\text{H}_2$ は $(0.025)/(0.15)\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{h} = 1.37\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{mm}$ となる。つぎに、前記の水素フラックスを得るためのパラジウム系金属膜の条件を検討してみる。当該パラジウム系金属膜を通しての水素フラックス $\phi\text{H}_2$ は、下記「数1」に示す式で与えられる。

【0035】

【数1】

$$\phi H_2 = K \cdot \exp \left[ \frac{-E_a}{RT} \right] \cdot (\sqrt{P_H} - \sqrt{P_L}) \quad \cdots (1)$$

ここで、

K: 水素透過係数 ( $\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{mm}$ )

$P_H$ ,  $P_L$ : それぞれ水素についての上流側分圧、下流側分圧(atm)

$E_a$ : 拡散に対する活性化エネルギー ( $= 2550 \text{ cal/mol}$ )

R: 気体定数 ( $= 1.987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ )

T: 絶対温度 (K)

【0036】ここで、操作温度を120℃( $= 393 \text{ K}$ )とし、下流側水素分圧は仮に $P_L \approx 0 \text{ atm}$ とする。また、パラジウム系金属膜として、 $P_d \cdot A_g$ 合金膜を採用する。その膜厚と水素透過係数は反比例するので、膜厚を調整することで、水素透過係数Kを所定値に設定することができ、比較的容易に $K = 200 \sim 300$ の値を実現することができる。上記数式(1)から、水素フラックス $\phi H_2 = 1.37 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{mm}$ を得る上流側水素分圧 $P_H$ を求めると、 $P_H = 0.0143 \sim 0.0322 \text{ atm}$ となる。

【0037】従って、水素含有燃料ガスの全圧を2atmで操作する場合には、同燃料ガス中の水素濃度は0.7~1.6mol%のオーダーであれば良いこととなる。

【0038】しかし、実際には下流側水素分圧はゼロではないこと、水素以外のガス成分は、当該パラジウム系\*

\* 金属膜の上流側および下流側に形成されるガス境界において水素の拡散に対して抵抗となるため、上述の上流側分圧又は上流側水素濃度の値よりも大きい値が必要となるが、上述の条件値を目安として燃料電池の成立条件を繰り込み、試作した実施例を以下に示す。

【0039】(実施例1) 本例は、図1に示した燃料電池の構成に係る実施例であり、パラジウム系合金膜14として $P_d \cdot A_g$ 合金膜を用い、構造および操作条件と及び得られた発電特性の結果を以下に示す。

【0040】燃料電池に通電させた水素含有ガスおよび酸素含有ガスは、電池性能から見て過剰となっているが、本発明で提案した電池構成で発電できることが判った。

【0041】

#### (1) 電池の構造条件

セルの有効発電面積:  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$

電解質膜(材質): パーフルオロスルホン酸型イオン交換膜

(膜厚さ):  $125 \mu\text{m}$

(イオン交換容量Ae):  $1.1 \text{ meq/g-resin}$

触媒層(材質): Pt担持カーボン粒子層(水素極側、酸素極側)

(膜厚さ):  $0.12 \text{ mm}$

(Pt担持量):  $1.5 \text{ mg/cm}^2$

水素分離金属膜(材質):  $P_d \cdot A_g$ 合金膜

(Ag含有率):  $25 \text{ wt}\%$

(膜厚さ): 約 $10 \mu\text{m}$

酸素電極(材質): 多孔質カーボン製シート

(厚さ): 約 $0.4 \text{ mm}$

ガスセパレータ(材質): SUS316L

(溝形状): 巾 $0.4 \text{ mm} \times$ 深さ $0.5 \text{ mm} \times$ ピッチ $1 \text{ mm}$

#### (2) 操作条件

温度:  $100^\circ\text{C}$

圧力: 常圧

水素含有ガス(組成):  $\text{H}_2: 30 \text{ mol}\%$ ,  $\text{H}_2\text{O}: 30 \text{ mol}\%$ ,  
 $\text{N}_2: 38.5 \text{ mol}\%$ ,  $\text{CO}: 1.5 \text{ mol}\%$

(流量):  $1200 \text{ Ncc/min}$

9

10

酸素含有ガス(組成):加湿空気( $O_2$ :19%, $N_2$ :71%,  
 $H_2O$ :10%)

(流量):1500Ncc/min

### (3) 発電性能

電圧:0.7V

電流密度:0.08A/cm<sup>2</sup>

【0042】(実施例2)次に、図2に示した燃料電池の構成に係る実施例を説明する。本実施例では、パラジウム系合金膜14としてPa・Ag合金膜を用い、直接電解質膜11と接合している。この構造および操作条件と及び得られた発電特性の結果を以下に示す。

\*酸素含有ガスは、電池内でガス間に濃度分布が形成されないように、電池性能から見て過剰供給量となっているが、本発明で提案した電池構成で発電できることが判った。

【0044】

【0043】燃料電池に通電させた水素含有ガスおよび\*

#### (1) 電池の構造条件

セルの有効発電面積:5cm×5cm

電解質膜(材質):パーフルオロスルホン酸型イオン交換膜

(膜厚さ):125μm

(イオン交換容量Ae):1.1meg/g-resin

触媒層(材質):Pt担持カーボン粒子層(ただし、酸素側のみ)

(膜厚さ):0.12mm

(Pt担持量):1.5mg/cm<sup>2</sup>

水素分離金属膜(材質):Pa・Ag合金膜

(Ag含有率):25wt%

(膜厚さ):約10μm

酸素電極(材質):多孔質カーボンシート

(厚さ):約0.4mm

ガスセパレータ(材質):SUS316L

(溝形状):巾0.4mm×深さ0.5mm×ピッチ1mm

#### (2) 操作条件

温度:101℃

圧力:常圧

水素含有ガス(組成): $H_2$ :20モル%, $H_2O$ :30モル%,  
 $N_2$ :48.5モル%, $CO$ :1.5モル%

(流量):1240Ncc/min

酸素含有ガス(組成):加湿空気( $O_2$ :19%, $N_2$ :71%,  
 $H_2O$ :10%)

(流量):1550Ncc/min

#### (3) 発電性能

電圧:0.71V

電流密度:0.05A/cm<sup>2</sup>

【0045】

【発明の効果】以上、実施例と共に述べたように本発明に係る燃料電池によれば、パラジウム系合金膜を水素極として用いたので、水素のみを選択的に透過でき下記に示す効果を奏する。

1) 従来法のように高純度水素を得るためにCOシフト反応後さらに残存するCOを触媒で選択的に燃焼(CO→CO<sub>2</sub>)させるデオキシ法あるいは膜分離法や吸着精製法などによって水素を精製する必要がなくなり、システム全体が簡素化、コンパクト化される。

2) 燃料電池の構成は、従来法に比較して特に複雑にな

40※ることではない。

3) また、パラジウム系合金膜を直接電解質膜と接合する場合には、触媒層が不要となり、構造が簡素化する。  
4) それ故に、上記1)～3)の効果により省エネ・省資源に貢献できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一実施例に係るガスセパレータの分解斜視図である。

【図2】図1のセパレータの部品構造を示す説明図である。

【図3】試験結果の電池性能曲線を示すグラフである。

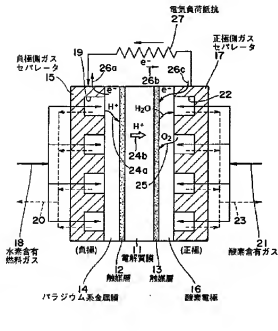
【図4】固体高分子電解質膜燃料電池を示す構成図である。

【符号の説明】

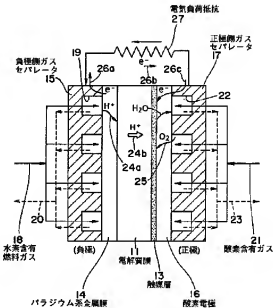
- 11 電解質膜
- 12 水素解能用の触媒層
- 13 水素酸化用の触媒層
- 14 パラジウム系金属膜
- 15 負極側ガスセパレータ
- 16 酸素電極
- 17 正極側ガスセパレータ

- 18 水素含有燃料ガス
- 19 燃料ガス流路
- 20, 23 ストリーム
- 21 酸素含有ガス
- 22 酸素含有ガス流路
- 24a プロトン $H^+$
- 24b プロトン $H^+$ の流れ
- 25  $O_2$ の流れ
- 26a~26c 電子 $e^-$ の流れ
- 27 電子負荷抵抗

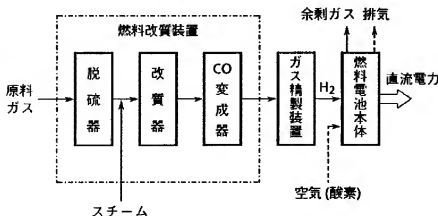
【図1】



【図2】

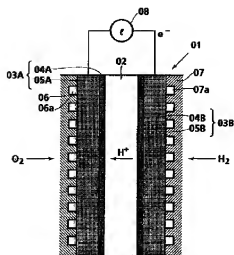


【図3】





【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年6月3日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 水素を含有するガスを燃料として作動する燃料電池において、プロトン伝導型の電解質層の水素極側に水素を選択的に透過させる水素分離膜を配設してなり、当該水素分離膜を介して水素極に接するガス中から水素を優先的に透過させ、前記電解質層に伝達して発電を行うことを特徴とする燃料電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成する本発明に係る燃料電池の構成は、水素を含有するガスを燃料として作動する燃料電池において、プロトン伝導型の電解質層の水素極側に水素を選択的に透過させる水素分離膜を配設してなり、当該水素分離膜を介して水素極に接するガス中から水素を優先的に透過させ、前記電解質層に伝達して発電を行うことを特徴とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】これらのパラジウム系金属膜における水素の通過については、Grahamの発見以降多くの研究がなされており、その透過機構の設定は、次のとおりである。

- (1) 処理ガス側の膜の表面に水素分子が吸着する。
  - (2) 吸着水素分子が吸着したまま水素原子に解離する。
  - (3) 吸着原子が電離しプロトンと電子に分離し、電子を金属格子に授与する。
  - (4) プロトンの状態で膜の処理ガス側から反対側（精製水素側）に拡散する。
  - (5) 反対側でプロトンが金属格子から電子を受容し吸着状の原子が生成する。
  - (6) 吸着水素原子2個の結合により、吸着水素分子を生成する。
  - (7) 膜面から水素分子を脱着する。
- 上述のステップにより、解離吸着してプロトン状態になりうる水素のみが、膜中を拡散透過できることとなる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】

【実施例】以下、本発明による燃料電池が有効であることを、以下の実施例に基づいて説明する。電圧×電流特

性(1V特性)が $0.75V \times 0.2A/cm^2$ すなわち電力密度で $0.15W/cm^2$ にて電池を動作させるとき、電池を流れる水素のフラックスを求めてみる。電池の電圧効率を64%として、1W当りの水素必要量は約 $0.025$ モル/h・wであるから、電力密度 $0.15W/cm^2$ のときの水素フラックス $\phi_{H_2}$ は $(0.025)(0.15)$ モル/ $cm^2 \cdot h = 1.37cm^3/cm^2 \cdot min$ となる。つぎに、前記の水素フラックスを得るためのパラジウム系金属膜の条件を検討してみる。当該パラジウム系金属膜を通しての水素フラックス

$$\phi_{H_2} = K \cdot \exp \left[ \frac{-Ea}{RT} \right] \cdot (\sqrt{P_H} - \sqrt{P_L}) \quad \dots (1)$$

ここで、

K : 水素透過係数 ( $cm^3/cm^2 \cdot min$ )

$P_H, P_L$  : それぞれ水素についての上流側分圧、下流側分圧(atm)

Ea : 拡散に対する活性化エネルギー ( $= 2550 cal/mol$ )

R : 気体定数 ( $= 1.987 cal/mol \cdot K$ )

T : 絶対温度 (K)

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】ここで、操作温度を $120^\circ C (= 393 K)$ とし、下流側水素分圧は仮に $P_L \approx 0 atm$ とする。また、パラジウム系金属膜として、Pd-Ag合金膜を採用する。その膜厚と水素透過係数は反比例するので、膜厚を調整することで、水素透過係数Kを所定値に設定することができ、比較的に容易に $K = 200 \sim 300$ の値を実現することができる。上記数式(1)から、水素フラックス $\phi_{H_2} = 1.37 cm^3/cm^2 \cdot min$ を得る上流側水素分圧 $P_H$ を求めると、 $P_H = 0.143 \sim 0.032 atm$ となる。

(1) 電池の構造条件

セルの有効発電面積 :  $5 cm \times 5 cm$

電解質膜 (材質) : パーフルオロスルホン酸型イオン交換膜

(膜厚さ) :  $125 \mu m$

(イオン交換容量Ae) :  $1.1 meq/g-resin$

触媒層 (材質) : Pt担持カーボン粒子層 (水素極側、酸素極側)

(膜厚さ) :  $0.12 mm$

(Pt担持量) :  $1.5 mg/cm^2$

水素分館金属膜 (材質) : Pd-Ag合金膜

(Ag含有率) :  $25 wt\%$

(膜厚さ) : 約 $10 \mu m$

酸素電極 (材質) : 多孔質カーボン製シート

$\phi_{H_2}$  は、下記「数1」に示す式で与えられる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】

【数1】

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】燃料電池に流通させた水素含有ガスおよび酸素含有ガスは、電池性能から見て過剰となっているが、本発明で提案した電池構成で発電できることが判った。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】

- (厚さ): 約0.4mm  
 ガスセパレータ(材質): SUS316L  
 (溝形状): 巾0.4mm×深さ0.5mm×ピッチ1mm
- (2) 操作条件  
 温度: 100℃  
 圧力: 常圧  
 水素含有ガス(組成): H<sub>2</sub>: 30モル%, H<sub>2</sub>O: 30モル%,  
 N<sub>2</sub>: 38.5モル%, CO: 1.5モル%  
 (流量): 1200Ncc/min  
 酸素含有ガス(組成): 加湿空気 (O<sub>2</sub>: 19%, N<sub>2</sub>: 71%,  
 H<sub>2</sub>O: 10%)  
 (流量): 1500Ncc/min

- (3) 発電性能  
 電圧: 0.7V  
 電流密度: 0.08A/cm<sup>2</sup>

【提出日】平成4年6月3日

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】(実施例2)次に、図2に示した燃料電池の構成に係る実施例を説明する。本実施例では、パラジウム系合金膜14としてPd・Ag合金膜を用い、直接電解質膜11と接合している。この構造および操作条件と及び得られた発電特性の結果を以下に示す。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

#### (1) 電池の構造条件

- セルの有効発電面積: 5cm×5cm  
 電解質膜(材質): パーフルオロスルホン酸型イオン交換膜  
 (膜厚さ): 125μm  
 (イオン交換容量Ae): 1.1meg/g-resin  
 触媒層(材質): Pt担持カーボン粒子層(ただし、酸素極側ののみ)  
 (膜厚さ): 0.12mm  
 (Pt担持量): 1.5mg/cm<sup>2</sup>  
 水素分離金属膜(材質): Pd・Ag合金膜  
 (Ag含有率): 25wt%  
 (膜厚さ): 約10μm  
 酸素電極(材質): 多孔質カーボン製シート  
 (厚さ): 約0.4mm  
 ガスセパレータ(材質): SUS316L  
 (溝形状): 巾0.4mm×深さ0.5mm×ピッチ1mm

- (2) 操作条件  
 温度: 101℃  
 圧力: 常圧  
 水素含有ガス(組成): H<sub>2</sub>: 20モル%, H<sub>2</sub>O: 30モル%,  
 N<sub>2</sub>: 48.5モル%, CO: 1.5モル%  
 (流量): 1240Ncc/min

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】燃料電池に流通させた水素含有ガスおよび酸素含有ガスは、電池内でガス間に濃度分布が形成されないように、電池性能から見て過剰供給量となっているが、本発明で提案した電池構成で発電できることが判った。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】

酸素含有ガス(組成):加湿空気( $O_2:19\%$ ,  $N_2:71\%$ ,  
 $H_2O:10\%$ )

(流量):1550Ncc/min

(3) 発電性能

電圧:0.71V

電流密度:0.05A/cm<sup>2</sup>

- |                                |                              |
|--------------------------------|------------------------------|
| 【手続補正12】                       | 12 水素解離用の触媒層                 |
| 【補正対象書類名】明細書                   | 13 水素酸化用の触媒層                 |
| 【補正対象項目名】図面の簡単な説明              | 14 パラジウム系金属膜                 |
| 【補正方法】変更                       | 15 負極側ガスセパレータ                |
| 【補正内容】                         | 16 酸素電極                      |
| 【図面の簡単な説明】                     | 17 正極側ガスセパレータ                |
| 【図1】本発明の一実施例に係る燃料電池の構成図である。    | 18 水素含有燃料ガス                  |
| 【図2】本発明の別の実施例に係る燃料電池の構成図である。   | 19 燃料ガス流路                    |
| 【図3】従来技術による燃料電池システムの概略を示す図である。 | 20、23 ストリーム                  |
| 【図4】従来の固体高分子電解質膜燃料電池を示す構成図である。 | 21 酸素含有ガス                    |
| 【符号の説明】                        | 22 酸素含有ガス流路                  |
| 11 電解質膜                        | 24a プロトンH <sup>+</sup>       |
|                                | 24b プロトンH <sup>+</sup> の流れ   |
|                                | 25 O <sub>2</sub> の流れ        |
|                                | 26a~26c 電子e <sup>-</sup> の流れ |
|                                | 27 電子負荷抵抗                    |

フロントページの続き

(72)発明者 内田 俊之  
 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
 三菱重工業株式会社広島製作所内

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]Without refining beforehand the hydrogen containing gas produced by reforming especially the fuel concerned to a high grade about the fuel cell which uses alcohol, such as hydrocarbon, such as methane, or methanol, as fuel, this invention is devised so that the hydrogen pole of the cell concerned can be directly supplied by using reformed gas as fuel.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since the fossil fuel which has a drain problem of resources does not need to be used for a fuel cell and also it has the feature which was excellent in hardly generating noise but being able to make recovering efficiency of energy very high compared with other Energy Agencies etc., For example, it is used as a comparatively small power generating plant of a building unit or a factory unit. In recent years, this fuel cell is used as a power supply of the motor which replaces with the internal-combustion engine for mount, and operates, and it considers driving vehicles etc. by this motor. In this case, make into a natural thing for an important thing to reuse the substance generated by a reaction as much as possible, and so that clearly also from it being an object for mount, As for a not much big output, it is desirable that it is small as much as possible with all the incidental facilities of a not required thing, and the fuel cell which uses an ion-exchange membrane from such a point, especially the solid-polyelectrolyte-membrane fuel cell attract attention.

[0003]Here, the basic structure of a solid-polyelectrolyte-membrane fuel cell body is explained as an example, referring to drawing 4. As shown in the figure, the cell proper 01 is constituted by joining the gas diffusion electrodes 03A and 03B to the both sides of the solid polyelectrolyte membrane 02. And this zygote is manufactured by carrying out a hotpress etc., after setting the gas diffusion electrodes 03A and 03B by the both sides of the solid

polyelectrolyte membrane 02. As for the gas diffusion electrodes 03A and 03B, the reaction films 04A and 04B and the gas diffusion films 05A and 05B are joined, respectively, and the surface of the reaction films 04A and 04B touches in the electrolyte membrane 02. Therefore, a cell reaction mainly occurs by the contact surface between the electrolyte membrane 02 and the reaction films 04A and 04B. The gas separator 07 with which the gas separator which has the oxygen supply slot 06a has the hydrogen supply slot 07a in the surface of the gas diffusion electrode 03B of another side again is joined to the surface of the above-mentioned gas diffusion electrode 03A, respectively.

The oxygen pole and the hydrogen pole are constituted.

[0004]And if the oxygen supply slot 06a and the hydrogen supply slot 07a supply oxygen and hydrogen, respectively, oxygen and hydrogen will be supplied to the reaction film 04A and B [ 04 ] side via each gas diffusion films 05A and 05B, and the following reactions will occur by the interface of each reaction films 04A and 04B and the electrolyte membrane 02.

interface [ of the reaction film 04A ]: -- interface [ of the  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$  reaction film

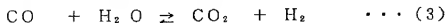
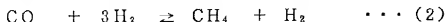
04B ]: --  $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$  -- here, although  $4H^+$  flows into an oxygen pole from a hydrogen pole

through the electrolyte membrane 02,  $4e^-$  will flow into an oxygen pole from a hydrogen pole through the load 08, and electrical energy is obtained.

[0005]By the way, when hydrocarbon or alcohol is used as a raw material, conventional methods of working a fuel cell and obtaining electric power include a thing as shown in drawing 3. In the figure, after desulfurizing material gas first, if steam is mixed at a predetermined rate and it feeds into a reformer, the following steam reforming reactions will advance under existence of a reforming catalyst. That is, if the example of methane shows, the reaction of reaction-formula (1) - (3) shown below "" 1" will advance.

[0006]

[Formula 1]



[0007]A reaction advances to the direction where the concentration of  $H_2 + CO$  becomes high, so that the reforming reaction of hydrocarbon, such as the above-mentioned methane, has the viewpoint of a thermodynamical equilibrium to a high temperature, and a pressure is low and there are many steam ratios.

[0008]As a result, although the gas of  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ , and  $CO_2$  besides  $H_2$  is contained, the

outlet gas of a reformer, Generally, with neither a phosphoric acid type nor a solid polyelectrolyte membrane type fuel cell, since CO serves as catalyst poison, the reformed gas from a reformer can be used as fuel gas for direct fuel cells.

[0009]Then, reformed gas is fed into a CO transformer, CO is converted by the above-mentioned reaction (3) under catalyst existence at  $H_2$ , and reducing CO concentration to about 0.5 to 1% is performed. When it is furthermore necessary to reduce CO concentration, raising purity is performed until it applies the gas after CO conversion to a gas purifier further, for example, CO is set to 10 ppm or less. As a gas purification method at this time, there are means, such as low temperature processing, an adsorption separation method, the deoxo method by a palladium catalyst, a wet absorption purification method, and a diffusion method by a palladium system alloy film.

[0010]Thus, the combustion heat of hydrogen is transformed to direct current power by supplying the gas (CO concentration was reduced especially) containing hydrogen of the high grade obtained to the hydrogen pole of a fuel cell, and supplying air or oxygen gas to another side and an oxygen pole.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In conventional technology which was mentioned above, it is a fuel cell, especially it is obliged to complicated down stream processing (refer to drawing 3) in especially concentration reduction of CO so that poisoning of the polar-zone catalytic reaction layer may not be carried out.

[0012]That is, there are the following faults after a steam reforming reaction.

- 1) Need a CO transformer.
- 2) Need an advanced refiner further depending on the case.
- 3) As a result, device expense and a running cost become expensive and worsen economical efficiency.

[0013]An object of this invention is to provide the fuel cell which can supply reformed gas to the fuel cell concerned directly in view of the above-mentioned problem.

[0014]

[Means for Solving the Problem]Composition of a fuel cell concerning this invention which attains said purpose, In a fuel cell which operates considering gas containing hydrogen as fuel, hydrogen separation membrane which makes hydrogen penetrate selectively to the hydrogen pole side of an electrolyte layer of a PURONTO conduction type is allocated, Hydrogen is made to penetrate preferentially out of gas which touches a hydrogen pole via the hydrogen separation membrane concerned, and it generates electricity by transmitting to said electrolyte layer.

[0015]Hereafter, the contents of the fuel cell concerning this invention are explained in detail.

[0016]It is a lineblock diagram showing an outline of a fuel cell concerning this invention in

drawing 1. As shown in the figure, the catalyst bed 12 for hydrogen dissociation is formed in one side of the electrolyte membrane 11, and the catalyst bed 13 for hydro-acid-izing is formed in the side of another side. The palladium system metal membrane 14 as hydrogen separation membrane which serves as a hydrogen electrode, and the negative-electrode side gas separator 15 are laid on top of the side of the catalyst bed 12 for one hydrogen dissociation one by one. The oxygen electrode 16 of porosity nature and the anode side gas separator 17 are laid also on top of the side of the catalyst bed 13 for hydro-acid-izing of another side one by one.

[0017]And the hydrogen content fuel gas 18 as reformed gas is discharged out of a system as the stream 20, after the fuel gas flow route 19 formed in the above-mentioned negative-electrode side gas separator 15 is supplied and hydrogen is consumed in part. On the other hand, the oxygen containing gas 21, such as air, is discharged out of a system as the stream 23, after the oxygen containing gas channel 22 formed in the anode side gas separator 17 of an opposite hand is supplied and oxygen is consumed in part.

[0018]The palladium system metal membrane 14 as hydrogen separation membrane which serves as the above-mentioned hydrogen electrode here, It has the capability to make only hydrogen in the hydrogen content fuel gas 18 penetrate selectively, and he penetrates inside of the palladium system metal membrane 14 concerned, and is trying to lead hydrogen of the above-mentioned hydrogen content fuel gas 18 to the proton conduction type electrolyte membrane 11.

[0019]As the palladium system metal membrane 14 which makes this hydrogen penetrate selectively, a Pd single clever film, a Pd-Ag alloy film, a Pd-Y alloy film, a Pd-Ag-Au-Ru alloy film, etc. can be mentioned, for example.

[0020]About passage of hydrogen in these palladium system metal membranes, many researches are made after discovery of Graham, and the setting out of the penetration mechanism is as follows.

- (1) A hydrogen content child sticks to the surface of a film by the side of raw gas.
- (2) Dissociate to a hydrogen atom, with a water-of-adsorption matter molecule adsorbing.
- (3) An adatom ionizes, separate into a proton and an electron and award an electron to metallic lattices.
- (4) It is spread in an opposite hand (purified water matter side) from the membranous raw gas side in the state of a proton.
- (5) A proton receives an electron from metallic lattices in an opposite hand, and an atom of a letter of adsorption generates.
- (6) Combination of two water-of-adsorption matter atoms generates a water-of-adsorption matter molecule.
- (7) a film surface to a hydrogen content child -- desorbing .



Only hydrogen which carries out dissociative adsorption and can be in a proton state by an above-mentioned step can carry out diffuse transmission of the inside of a film.

[0021]Next, relation between an action of hydrogen and acid which are supplied as fuel of a fuel cell which made a hydrogen pole the above-mentioned palladium system metal membrane 14, and electric power to generate is explained below.

[0022]First, hydrogen infiltrates into said palladium system metal membrane 14 from the fuel gas flow route 19 side by the side of a negative electrode, and with the alternative hydrogen permeation function of this film, after it moves to the other end of the palladium system metal membrane 14 concerned in the proton  $H^+$  state, it is diffused in the catalyst bed 12 for hydrogen dissociation in a hydrogen content child's condition. Next, a hydrogen content child dissociates by a catalysis of the catalyst bed 12 concerned, and proton  $H^+$  and electronic  $e^-$  are generated. The proton  $H^+$  concerned becomes the flow 24b of proton  $H^+$  which diffuses the electrolyte membrane 11, The catalyst bed 13 for hydro-acid-izing is reached, and it flows through the flow 25 and an external electric circuit of  $O_2$  which diffuses inside of the porous oxygen electrode 15 from the oxygen containing gas channel 22 side by the side of an anode. The flow 26c of electronic  $e^-$  is joined, it reacts and  $H_2O$  is generated. The  $H_2O$  concerned diffuses inside of the oxygen electrode 15 for reverse in the flow 25 of  $O_2$ , arrives at the anode side oxygen containing gas channel 20, and is discharged.

[0023]That is, when a reaction in polar zone is summarized, it comes to be shown below "2."

[0024]

[Formula 2]

In the catalyst bed 12 for hydrogen dissociation, it is  $H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^- \dots$  (4)

it sets to the catalyst bed 13 for hydro-acid-izing --  $4H^+ -- + 4e^- + O_2 \rightarrow 2H_2O \dots$  (5)

[0025]Electronic  $e^-$  generated at the above-mentioned reaction (4) becomes the flows 26a, 26b, and 26c of electronic  $e^-$ , moves to the antipole side, and contributes to a reaction (5).

When a flow of electronic  $e^-$  passes the electric load resistance 27 at this time, it will be outputted as electric power.

[0026]As shown in drawing 1, provide the palladium system metal membrane 14 as hydrogen separation membrane which makes hydrogen provided in the negative-electrode side penetrate selectively in the above-mentioned explanation in a one side face of the catalyst bed 12 for hydrogen separation membrane established in the side of the electrolyte membrane 11, but. Explanation of a fuel cell constituted without using the catalyst bed 12 for these hydrogen separation membrane is explained with reference to drawing 2.

[0027]Although composition of a fuel cell shown in drawing 2 joins the palladium system metal membrane 14 to the side of the electrolyte membrane 11 directly compared with a fuel cell shown in drawing 1 and it differs in that the catalyst 13 for hydrogen separation membrane is made unnecessary, other composition supposes that it is the same as that of composition of a fuel cell shown in drawing 1. Therefore, about an overlapping member, a duplicate number is attached and the explanation is omitted.

[0028]Next, relation between an action of hydrogen and acid which are supplied as fuel of a fuel cell which makes a hydrogen pole the above-mentioned palladium system metal membrane 14, and is directly joined to the electrolyte membrane 11, and electric power to generate is explained with reference to drawing 2 below.

[0029]First, from the fuel gas flow route 19 side by the side of a negative electrode, hydrogen infiltrates into said palladium system metal membrane 14, and with the alternative hydrogen permeation function of this film. After moving to the other end of the palladium system metal membrane 14 concerned in the proton  $H^+$ 24a state, With a state of proton  $H^+$ 24a, advance into the electrolyte membrane 11 concerned and further the proton  $H^+$  concerned, It becomes the flow 24b of proton  $H^+$  which diffuses the electrolyte membrane 11, the catalyst bed 13 for hydro-acid-izing is reached, and it flows through the flow 25 and an external electric circuit of  $O_2$  which diffuses inside of the porous oxygen electrode 15 from the oxygen containing gas channel 22 side by the side of an anode. The flow 26c of electronic  $e^-$  is joined, it reacts and  $H_2O$  is generated. The  $H_2O$  concerned diffuses inside of the oxygen electrode 15 for reverse in the flow 25 of  $O_2$ , arrives at the anode side oxygen containing gas channel 20, and is discharged.

[0030]That is, when a reaction in polar zone is summarized, it comes to be shown below "" 3."

[0031]

[Formula 3]

hydrogen is set on the surface (hydrogen pole side) of the palladium system metal membrane 14 penetrated selectively --  $H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^- \dots$  (6)

it sets to the catalyst bed 13 for hydro-acid-izing --  $4H^+ + 4e^- + O_2 \rightarrow 2H_2O \dots$  (7)

[0032]Electronic  $e^-$  generated at the above-mentioned reaction (6) becomes the flows 26a, 26b, and 26c of electronic  $e^-$ , moves to the antipole side, and contributes to a reaction (7). When the flow of electronic  $e^-$  passes the electric load resistance 27 at this time, it will be outputted as electric power.

[0033]The above and the palladium system metal membrane 14 have the operation which

adsorption-dissociates and makes hydrogen ionize, and hydrogen moves in the state of proton  $H^+$  in the inside of a film. Therefore, the flow of proton  $H^+$  can be delivered to the electrolyte membrane 11 from the palladium system metal membrane 14 by joining the palladium system metal membrane 14 and the electrolyte membrane 11 directly.

[0034]

[Example] Hereafter, based on the following examples, it explains that the fuel cell by this invention is effective. When a voltage x current characteristic (IV characteristic) operates a cell by  $0.15 \text{ W/cm}^2$  by  $0.75V \times 0.2 \text{ A/cm}^2$ , i.e., power flux density, it asks for the flux of the hydrogen which flows through a cell. Make potential efficiency of a cell into 64%, and since the hydrogen initial complements per 1W are about  $0.025 \text{ mol/h-w}$ , Hydrogen flux  $\phi_{H_2}$  at the time of power-flux-density  $0.15 \text{ W/cm}^2$  serves as a mol  $(0.15 (0.025)) / \text{cm}^2$  and  $h = 1.37\text{-cm}^3/\text{cm}^2$ , and mm. Below, the conditions of the palladium system metal membrane for obtaining the aforementioned hydrogen flux are examined. Hydrogen flux  $\phi_{H_2}$  which lets the palladium system metal membrane concerned pass is given by the formula shown below "an one number."

[0035]

[Equation 1]

$$\phi_{H_2} = K \cdot \exp \left[ -E_a/RT \right] \cdot (\sqrt{P_H} - \sqrt{P_L}) \quad \dots (1)$$

ここで、

K : 水素透過係数 ( $\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{mm}$ )

$P_H$  ,  $P_L$  : それぞれ水素についての上流側分圧、下流側分圧(atm)

$E_a$  : 拡散に対する活性化エネルギー ( $= 2550 \text{ cal/mol}$ )

R : 気体定数 ( $= 1.987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ )

T : 絶対温度 (K)

[0036] Here, operating temperature shall be  $120^\circ (= 393\text{K})$ , and downstream hydrogen content pressure is temporarily set to  $P_L = 0 \text{ atm}$ . A Pd-Ag alloy film is adopted as a palladium system metal membrane. Since the thickness and hydrogen permeation coefficient are in inverse proportion, by adjusting thickness, the hydrogen permeation coefficient K can be set as a predetermined value, and the value of  $K = 200\text{-}300$  can be realized comparatively easily. It will be set to  $P_{H_2} = 0.0143 - 0.0322 \text{ atm}$  if upstream hydrogen content pressure  $P_H$  which obtains

hydrogen flux  $\phi_{H_2} = 1.37\text{-cm}^3/\text{cm}^2$ , and mm is calculated from the above-mentioned expression (1).

[0037]Therefore, in operating the total pressure of hydrogen content fuel gas by 2atm, the hydrogen concentration in the fuel gas serves as a good thing with 0.7-1.6-mol% of order.

[0038]However, gas constituents other than that downstream hydrogen content pressure is not zero actually and hydrogen, Since it is resisting to diffusion of hydrogen in the gas laminar film formed in the upstream and the downstream of the palladium charge metal membrane concerned, a larger value than an above-mentioned upstream partial pressure or the value of upstream hydrogen concentration is needed, but. The example which rounded and made the formation conditions of the fuel cell as an experiment is shown below by making an above-mentioned condition value into a rule of thumb.

[0039](Example 1) This example is an example concerning the composition of the fuel cell shown in drawing 1, and shows the result of structure, an operating condition, and the acquired power generation characteristic below, using a Pa-Ag alloy film as the palladium system alloy film 14.

[0040]Although the hydrogen containing gas and oxygen containing gas which the fuel cell was made to energize were seen from battery capacity and it was superfluous, it turned out that it can generate electricity by the battery construction proposed by this invention.

[0041]

(1) Structure conditions of a cell The effective power generation surface product of a cell : [ 5 cm x 5 cm ] Electrolyte membrane (construction material) : perfluoro sulfonic acid type ion-exchange membrane (film thickness) : 125 micrometers :(ion exchange capacity Ae) 1.1 meg/g-resin Catalyst bed (construction material) : P. t support carbon particle layer (a hydrogen pole side, the oxygen pole side)

(thickness) : 0.12mm:(amount of Pt support) 1.5 mg/cm<sup>2</sup> hydrogen separation metal film (construction material) : P a and Ag alloy film (Ag content) :25wt% (thickness) : -- about 10 micrometers oxygen electrode (construction material): -- sheet made from porous carbon . (Thickness) : -- about 0.4 -- mm gas separator (construction material): -- SUS316L:(shape of quirk) pitch [ 0.4 mm/ in width / x depth / of 0.5 mm / x ] (2) operating condition of 1 mm temperature: -- 100 \*\* pressure: -- ordinary pressure hydrogen containing gas (presentation): -- H<sub>2</sub>:30-mol % and O:30 mol of H<sub>2</sub>%. N<sub>2</sub>: 38.5 mol %, CO:1.5 mol %:(flow) 1200 Ncc/min oxygen containing gas (presentation): Humidified air (O<sub>2</sub>:19%, N<sub>2</sub>:71%, O:10% of H<sub>2</sub>)

(Flow) :1500 Ncc/min(3) power-generation-performance voltage: -- 0.7V current density: --

0.08 A/cm<sup>2</sup>[0042](Example 2), next the example concerning the composition of the fuel cell shown in drawing 2 are described. In this example, it has joined to the electrolyte membrane 11 directly, using a Pa-Ag alloy film as the palladium system alloy film 14. The result of this

structure and operating condition, and the acquired power generation characteristic is shown below.

[0043]As for the hydrogen containing gas and oxygen containing gas which the fuel cell was made to energize, concentration distribution had become the amount of oversupplies, seeing from battery capacity so that might not be formed in the gas side within a cell, but it turned out that it can generate electricity by the battery construction proposed by this invention.

[0044]

(1) Structure conditions of a cell The effective power generation surface product of a cell : [ 5 cm x 5 cm ] Electrolyte membrane (construction material) : perfluoro sulfonic acid type ion-exchange membrane (film thickness) : 125 micrometers :(ion exchange capacity Ae) 1.1 meg/g-resin Catalyst bed (construction material) :P. t support carbon particle layer (however, only the oxygen pole side)

(thickness):0.12mm:(amount of Pt support) 1.5 mg/cm<sup>2</sup> hydrogen separation metal film (construction material) :P a and Ag alloy film (Ag content) :25wt% (thickness) : -- about 10 micrometers oxygen electrode (construction material): -- sheet made from porous carbon . (Thickness) : -- about 0.4 -- mm gas separator (construction material): -- SUS316L:(shape of quirk) pitch [ 0.4 mm/ in width / x depth / of 0.5 mm / x ] (2) operating condition of 1 mm temperature: -- 101 °C pressure: -- ordinary pressure hydrogen containing gas (presentation): -- H<sub>2</sub>:20-mol % and O:30 mol of H<sub>2</sub>%. N<sub>2</sub>:48.5-mol % and CO:1.5 mol %:(flow) 1240 Ncc/min oxygen containing gas (presentation):humidified air (O<sub>2</sub>:19%, N<sub>2</sub>:71%, O:10% of H<sub>2</sub>)

(Flow) :1550 Ncc/min(3) power-generation-performance voltage: -- 0.71V current density: -- 0.05 A/cm<sup>2</sup>[0045]

[Effect of the Invention]As mentioned above, since the palladium system metal membrane was used as a hydrogen pole according to the fuel cell concerning this invention as stated with the example, the effect which can penetrate only hydrogen selectively and is shown below is done so.

1) In order to obtain high purity hydrogen like a conventional method, it becomes unnecessary to refine hydrogen, and the whole system is simplified and miniaturized by the deoxo method or membrane-separation method for burning selectively CO which remains further after CO water gas shift reaction with a catalyst (CO->CO<sub>2</sub>), the adsorption purification method, etc.

2) The composition of a fuel cell does not become complicated in particular as compared with a conventional method.

3) In joining a palladium system metal membrane to an electrolyte membrane directly, a catalyst bed becomes unnecessary and structure simplifies.

4) So, it can contribute to energy saving and saving resources by the effect of the above 1-3.

---

[Translation done.]